

(S)

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 3302124 A1

⑯ Aktenzeichen: P 33 02 124.4
⑯ Anmeldetag: 22. 1. 83
⑯ Offenlegungstag: 26. 7. 84

⑯ Int. Cl. 3:

C 08 L 69/00

C 08 L 33/08
C 08 L 31/00
C 08 L 33/18
C 08 L 67/02
C 08 L 51/04

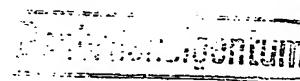
DE 3302124 A1

⑯ Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑯ Erfinder:

Stix, Wolfgang, Dipl.-Chem.Dr., 4150 Krefeld, DE;
Nouvertnè, Werner, Dipl.-Chem. Dr., 4150 Krefeld,
DE; Buding, Hartmuth, Dipl.-Chem. Dr., 4047
Dormagen, DE



⑯ Thermoplastische Formmassen

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind thermoplastische Formmassen aus (A) thermoplastischen Polycarbonaten, gegebenenfalls in Abmischung mit (B) thermoplastischen Polyalkylenenterphthalaten und gegebenenfalls zusätzlich mit (C) kautschukelastischen Propfpolymerisaten, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie (D) ein Terpolymerisat aus Acrylsäureester, Vinylester und ungesättigten Nitrilen zugemischt enthalten.

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen enthaltend

5 (A) thermoplastische, aromatische Polycarbonate mit Gewichtsmittelmolekulargewichten \bar{M}_w zwischen 10 000 und 200 000 (\bar{M}_w ermittelt mittels Lichtstreuung) und gegebenenfalls

10 (B) thermoplastische Polyalkylenterephthalate im Mengenverhältnis Polycarbonat zu Polyalkylenterephthalat zwischen 99:1 und 1:99, und gegebenenfalls zusätzlich

15 (C) kautschukelastische Ppropfpolymerisate in Mengen von 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gewichtssumme aus (A) und (B), dadurch gekennzeichnet, daß die Formmassen

20 (D) Terpolymerisate, die aus 85 bis 54 Gew.-% Acrylsäureester, 12 bis 34 Gew.-% Vinylester und 3 bis 12 Gew.-% ungesättigter Nitrile bestehen, eine Mooney-Viskosität von mindestens 40 (ML-4'/100°C) haben und gelfrei sind (gemessen in Toluol), enthalten, wobei
die Gewichtsmenge an Terpolymerisat (D) bei Anwesenheit von (C) und (B) zwischen 0,5 und 7 Gew.-%, bezogen auf die Gewichtssumme aus (A) + (B), beträgt, bei Abwesenheit von (C), aber Anwesenheit von (B)

- 34 -

2

zwischen 1 und 30 Gew.-%, bezogen auf die Gewichtssumme aus (A) + (B) beträgt, und bei Abwesenheit von (B) und (C) zwischen 2 und 30 Gew.-%, bezogen auf die Gewichtssumme aus (A) + (D) beträgt.

- 5 2. Thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Terpolymerisatkomponente (D) aus 85 bis 60 Gew.-% Acrylsäureester, 12 bis 28 Gew.-% Vinylester und 3 bis 12 Gew.-% ungesättigter Nitrile besteht.
- 10 3. Thermoplastische Formmassen gemäß Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Gewichtsmenge an Terpolymerisat (D) bei Anwesenheit von (C) und (B) zwischen 1 und 5 Gew.-%, bezogen auf die Gewichtssumme aus (A) + (B), beträgt, bei Abwesenheit von (C), aber Anwesenheit von (B) zwischen 5 und 25 Gew.-%, bezogen auf die Gewichtssumme aus (A) + (B), beträgt und bei Abwesenheit von (B) und (C) zwischen 5 und 20 Gew.-%, bezogen auf die Gewichtssumme aus (A) + (D), beträgt.
- 15 4. Thermoplastische Formmassen gemäß Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus 2 bis 30 Gew.-% (D) und 98 bis 70 Gew.-% (A) bestehen.
- 20 5. Thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus 5 bis 20 Gew.-% (D) und 95 bis 80 Gew.-% (A) bestehen.
- 25

- 35 -

3

6. Thermoplastische Formmassen gemäß Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus 1 bis 30 Gew.-% (D), bezogen auf die Gewichtssumme aus (A) + (B), und 100 Gew.-% (A) + (B) bestehen, wobei das Mengenverhältnis von (A) : (B) zwischen 99:1 und 1:99 liegen kann.
7. Thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus 5 bis 25 Gew.-% (D), bezogen auf die Gewichtssumme aus (A) + (B) und 100 Gew.-% (A) + (B) bestehen, wobei das Mengenverhältnis von (A) : (B) zwischen 99:1 und 1:99 liegen kann.
8. Thermoplastische Formmassen gemäß Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus 0,5 bis 7 Gew.-% (D), bezogen auf die Gewichtssumme aus (A) + (B), 1 bis 30 Gew.-% (C), bezogen auf die Gewichtssumme aus (A) + (B), und 100 Gew.-% (A) + (B) bestehen, wobei das Mengenverhältnis von (A) : (B) zwischen 99:1 und 1:99 liegen kann.
9. Thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus 1 bis 5 Gew.-% (D), bezogen auf die Gewichtssumme aus (A) + (B), 1 bis 30 Gew.-% (C), bezogen auf die Gewichtssumme aus (A) + (B), und 100 Gew.-% (A) + (B) bestehen, wobei das Mengenverhältnis von (A) : (B) zwischen 99:1 und 1:99 liegen kann.

3302124

- 36 -

4

10. Thermoplastische Formmassen gemäß Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, daß sie aus den Polycarbo-
naten (A), den Terpolymerisaten (D), und üblichen Zu-
sätzen, und gegebenenfalls den Polyalkylterephtha-
laten (B) und gegebenenfalls zusätzlich den kautschuk-
elastischen Ppropfpolymerisaten (C) bestehen.

5

Le A 22 051

3302124

5

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich

Patente, Marken und Lizenzen

PS/by-c

21.01.83

Thermoplastische Formmassen

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind thermoplastische Formmassen enthaltend

(A) thermoplastische, aromatische Polycarbonate mit Gewichtsmittelmolekulargewichten \bar{M}_n zwischen 10000 und 200000 (\bar{M}_n ermittelt mittels Lichtstreuung) und gegebenenfalls

(B) thermoplastische Polyalkylenterephthalate im Mengenverhältnis Polycarbonat zu Polyalkylenterephthalat zwischen 99:1 und 1:99 vorzugsweise zwischen 85:15 und 10:90, und gegebenenfalls zusätzlich

(C) kautschukelastische Ppropfpolymerivate in Mengen von 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Gewichtssumme aus (A) und (B), dadurch gekennzeichnet, daß die Formmassen

(D) Terpolymerivate, die aus 85 bis 54 Gew.-% Acrylsäureester, 12 bis 34 Gew.-% Vinylester und 3 bis 12 Gew.-% ungesättigter Nitrile bestehen, eine Mooney-

Le A 22 051

- 2 -
6

Viskosität von mindestens 40 (ML-4'/100°C) haben und gelfrei sind (gemessen in Toluol), enthalten, wobei

5 die Gewichtsmenge an Terpolymerisat (D) bei Anwesenheit von (C) und (B) zwischen 0,5 und 7 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 5 Gew.-%, bezogen auf die Gewichtssumme aus (A) + (B), beträgt, bei Abwesenheit von (C), aber Anwesenheit von (B) zwischen 1 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 5 und 25 Gew.-%, bezogen auf die Ge-
10 wichtssumme aus (A) + (B), beträgt und bei Abwesenheit von (B) und (C) zwischen 2 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 5 und 20 Gew.-%, bezogen auf die Gewichts- summe aus (A) + (D), beträgt.

15 Die bevorzugte Zusammensetzung der Terpolymerisatkompone-
nente (D) besteht aus 85 bis 60 Gew.-% Acrylsäureester,
12 bis 28 Gew.-% Vinylester und 3 bis 12 Gew.-% ungesättigtes Nitril.

Die Komponenten (A) bis (D)

Die Komponente (A)

20 Unter aromatischen Polycarbonaten (A) im Sinne dieser Erfindung werden die bekannten Homopolycarbonate, Copoly-carbonate und Mischungen dieser Polycarbonate verstanden, denen z.B. mindestens eines der folgenden Diphenole zu- grundeliegt:

7
- 8 -

Hydrochinon,
Resorcin,
Dihydroxydiphenyle,
Bis-(hydroxyphenyl)-alkane,
5 Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane,
Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide,
Bis-(hydroxyphenyl)-ether
Bis-(hydroxyphenyl)-ketone,
Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide,
10 Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone,
 α, α' -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole, sowie
deren kernalkylierte und kernhalogenierte Derivate.

Diese und weitere geeignete Diphenole sind z.B. in den
US-PS 3 028 365, 3 275 601, 3 148 172, 3 062 781,
15 2 991 273 und 2 999 846, in den DE-OS 1 570 703,
2 063 050, 2 063 052, 2 211 957, der FR-PS 1 561 518
und in der Monographie von H. Schnell, "Chemistry and
Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers,
New York 1964, beschrieben.

20 Bevorzugte Diphenole sind z.B.
4,4'-Dihydroxydiphenyl,
2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan,
 α, α' -Bis-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol,
2,2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-propan und
25 2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan.

Besonders bevorzugte Diphenole sind z.B.:

- 4 -

8

2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan,
2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan,
2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan,
1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan und
5 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan.

Die aromatischen Polycarbonate (A) können durch den Einbau geringer Mengen, vorzugsweise von 0,05 bis 2,0 Mol-% (bezogen auf eingesetzte Diphenole), drei- oder mehr als dreifunktioneller Verbindungen, beispielsweise solcher mit drei oder mehr als drei phenolischen Hydroxylgruppen, verzweigt sein.

10 Die aromatischen Polycarbonate (A) sollen in der Regel mittlere Molekulargewichte \bar{M}_w von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise von 20 000 bis 80 000 haben, ermittelt 15 durch Lichtstreuung.

Den hochmolekularen Polycarbonaten mit \bar{M}_w von 10 000 bis 200 000 können auch kleine Anteile niedermolekularer Polycarbonate, z.B. mit einem mittleren Polykondensationsgrad von 2 bis 20, zugemischt sein.

20 Zur Einstellung des Molekulargewichts \bar{M}_w der Polycarbonate (A) werden in bekannter Weise Kettenabbrecher, wie beispielsweise Phenol, Halogenphenole oder Alkylphenole, in den berechneten Mengen eingesetzt.

25 Die Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden Polycarbonate (A) erfolgt in bekannter Weise entweder nach

- 5 -

9

dem Phasengrenzflächenverfahren oder nach dem Verfahren in homogener Lösung (Pyridinverfahren) oder gegebenenfalls nach dem Schmelzumesterungsverfahren.

Die Komponente (B)

5 Polyalkylenterephthalate (B) im Sinne der Erfindung sind Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. Dimethylestern) und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen und Mischungen dieser Reaktionsprodukte.

10 Bevorzugte Polyalkylenterephthalate (B) lassen sich aus Terephthalsäure (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten, z.B. Dimethylterephthalat) und aliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen mit 2-10 C-Atomen nach bekannten Methoden herstellen (Kunststoff-Handbuch, Bd. VIII, 15 S. 695 ff, Carl Hanser Verlag, München 1973).

20 Bevorzugte Polyalkylenterephthalate (B) enthalten mindestens 80, vorzugsweise mindestens 90 Mol-%, bezogen auf die Dicarbonsäurekomponente, Terephthalsäurereste und mindestens 80, vorzugsweise mindestens 90 Mol-%, bezogen auf die Diolkomponente, Ethylenglykol- und/oder Butan-1,4-Reste.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate (B) können neben Terephthalsäureresten bis zu 20 Mol-% Reste anderer aromatischer oder cycloaliphatischer Dicarbonsäuren mit

- 6 -

10

8-14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4-12 C-Atomen enthalten, wie z.B. Reste von Phthalsäure, Iso-phthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Di-phenyldicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexandiessigsäure.

5

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate (B) können neben Ethandiol- bzw. Butandiol-1,4-resten bis zu 20 Mol-% anderer aliphatischer Diole mit 3-12 C-Atomen oder cyclo-aliphatischer Diole mit 6-21 C-Atomen enthalten, z.B.

10

Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexandi-methanol-1,4, 3-Methylpentandiol-2,4, 2-Methylpentan-diol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3 und -1,6, 2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-(β -hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexan)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetra-methylcyclobutan, 2,2-Bis-(3- β -hydroxy-ethoxyphenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxy-phenyl)-propan (DE-OS 24 07 674, 24 07 776, 27 15 932).

15

20

Die Polyalkylenterephthalate (B) können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäuren, wie sie z.B. in der DE-OS 19 00 270 und der US-PS 3 692 744 beschrieben sind, verzweigt werden. Beispiele bevorzugter Verzweigungs-mittel sind Trimesinsäure, Trimellithsäure, Trimethylol-ethan und -propan und Pentaerythrit.

- X -

M

Es ist ratsam, nicht mehr als 1 Mol-% des Verzweigungs-mittels, bezogen auf die Säurekomponente, zu verwenden.

Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate (B), die allein aus Terephthalsäure oder deren reaktions-fähigen Derivaten (z.B. deren Dialkylestern) und Ethylen-glykol und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind, und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate (B) sind auch Copoly-ester, die aus mindestens zwei der obengenannten Säure-komponenten und/oder aus mindestens zwei der obenge-nannten Alkoholkomponenten hergestellt sind; besonders bevorzugte Copolyester sind Poly-(ethylenglykol/butan-diol-1,4)-terephthalate.

Die als Komponente (B) vorzugsweise verwendeten Poly-alkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine Intrinsic-Viskosität von 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 - 1,3 dl/g, insbesondere 0,6 - 1,2 dl/g, jeweils gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gew.-Tl.) bei 25°C.

20 Die Komponente (C)

Erfnungsgemäß einsetzbare kautschukelastische Ppropf-polymerisate (C) umfassen Ppropfcopolymerisate, vorzugs-weise mit Glasübergangstemperaturen unter -20°C, die im wesentlichen aus mindestens zwei der folgenden Mono-meren erhältlich sind: Chloropren, Butadien, Isopren,

- & -

12

Isobuten, Styrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen, Vinylacetat und (Meth-)Acrylsäureester mit 1-18 C-Atomen in der Alkoholkomponente; also Ppropfpolymerisate, wie sie z.B. in "Methoden der Organischen Chemie", (Houben-Weyl), Bd. 14/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961, S. 393-406, und in C. B. Bucknall, "Toughened Plastics", Appl. Science Publishers, London 1977, beschrieben sind. Bevorzugte Ppropfpolymerisate (C) besitzen einen Gelgehalt von über 20 Gew.-%, vorzugsweise über 40 Gew.-%.

10 Bevorzugte Ppropfpolymerisate (C) sind z.B. mit Styrol und/oder Acrylnitril und/oder (Meth)-Acrylsäurealkylestern gepropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol-Copolymerisate und Poly-(meth)acrylsäureester, z.B. auch Copolymerisate aus Styrol oder Alkylstyrol und konjugierten Dienen (schlagfestes Polystyrol), d.h. Copolymerisate der in der DE-OS 16 94 173 (= US-PS 3 564 077) beschriebenen Art; bevorzugte Ppropfpolymerisate (C) sind z.B. auch mit Acryl- oder Methacrylsäureestern oder mit Vinylacetat oder mit Acrylnitril oder mit Styrol oder mit Alkylstyrolen gepropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol-Copolymerisate, Butadien/Acrylnitril-Copolymerisate, Polyisobutene oder Polyisoprene, wie sie z.B. in der DE-OS 23 48 377 (= US-PS 3 919 353) beschrieben sind.

15 20 25 Besonders bevorzugte Ppropfpolymerisate (C) sind z.B. ABS-Polymerisate, wie sie z.B. in der DE-OS 20 35 390 (= US-PS 3 644 574) oder in der DE-OS 22 48 242 (= GB-PS 1 409 275) beschrieben sind.

3302124

13

- 9 -

Besonders bevorzugte Ppropfpolymerisate (C) sind z.B.
Ppropfpolymerisate, die durch Ppropfreaktion von

I.

10-40, vorzugsweise 10-35, insbesondere 15-25 Gew.-%,
bezogen auf Ppropfprodukt, mindestens eines (Meth)-
5 Acrylsäureesters und/oder eines Gemisches aus

10-35, vorzugsweise 20-35 Gew.-%, bezogen auf Gemisch,
Acrylnitril und

65-90, vorzugsweise 65-80 Gew.-%, bezogen auf Gemisch,
Styrol auf

II.

10 60-90, vorzugsweise 65-90, insbesondere 75-85 Gew.-%,
bezogen auf Ppropfprodukt, eines Butadien-Polymerisats
mit mindestens 70 Gew.-%, bezogen auf II, Butadien-
resten als Ppropfgrundlage erhältlich ist,

15 wobei vorzugsweise der Gelanteil der Ppropfgrundlage
II \geq 70 % (in Toluol gemessen), der Ppropfgrad G 0,15
bis 0,55 und der mittlere Teilchendurchmesser d_{50} des
Ppropfpolymerisats (C) 0,2 bis 0,6, vorzugsweise 0,3 bis
0,5 μm betragen.

20 (Meth)Acrylsäureester I sind Ester der Acrylsäure bzw.
Methacrylsäure und einwertiger Alkohole mit 1 bis 8
C-Atomen.

Le A 22 051

Die Ppropfgrundlage II kann neben Butadienresten bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf II, Reste anderer ethylenisch ungesättigter Monomerer, wie z.B. Styrol, Acrylnitril, Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit 1-4 C-Atomen in 5 der Alkoholkomponente (wie Methacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), enthalten. Die bevorzugte Ppropfgrundlage II besteht aus reinem Polybutadien.

Da bei der Ppropfreaktion die Ppropfmonomeren I bekanntlich nicht vollständig auf die Ppropfgrundlage II aufpropfen, enthalten die erfahrungsgemäß einzusetzenden Ppropfpolymerisate (C) neben den eigentlichen gepropften Polymeren auch Homo- und gegebenenfalls Copolymerisate der zur Ppropfung eingesetzten Ppropfmonomeren I.

Der Ppropfgrad G bezeichnet das Gewichtsverhältnis von aufgepropften Ppropfmonomeren zur Ppropfgrundlage und ist dimensionslos.

Die mittlere Teilchengröße d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann bestimmt werden mittels Ultrazentrifugemessungen (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid. Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796) oder mittels Elektronenmikroskopie und anschließende Teilchenauszählung (G. Kämpf, H. Schuster, Angew. Makromolekulare Chemie 14, (1970), 25 111-129) oder mittels Lichtstreuungsmessungen.

- N -

15

Besonders bevorzugte Ppropfpolymerisate (C) sind z.B.
auch Ppropfpolymerisate aus

(a)

5 25-98 Gew.-%, bezogen auf Ppropfpolymerisat (C), Acrylat-
kautschuk mit einer Glasübergangstemperatur unter -20°C
als Ppropfgrundlage und

(b)

10 2-75 Gew.-%, bezogen auf Ppropfpolymerisat (C), mindestens
eines polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Mono-
meren, dessen bzw. deren in Abwesenheit von (a) ent-
standenem Homo- bzw. entstandenem Copolymerisate eine
Glasübergangstemperatur über 25°C hätten, als Ppropf-
monomere.

15 Die Acrylatkautschuke (a) der Ppropfpolymerisate (C)
sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkyl-
estern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-% anderer
polymerisierbarer ethylenisch ungesättigter Monomerer.
Sofern die als Ppropfgrundlage (a) eingesetzten Acrylat-
kautschuke (wie auf Seite 13/14 beschrieben) ihrerseits
bereits Ppropfprodukte mit einem Dienkautschukkern
sind, wird zur Berechnung dieser Prozentangabe der Dien-
20 kautschukkern nicht mitgezählt. Zu den bevorzugten poly-
merisierbaren Acrylsäureestern gehören C₁-C₈-Alkylester,
beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, Octyl- und 2-
Ethylhexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen-
C₁-C₈-Alkylester, wie Chlorethylacrylat und aromatische

Ester wie Benzylacrylat und Phenethylacrylat. Sie können einzeln oder in Mischung eingesetzt werden.

Die Acrylkautschuke (a) können unvernetzt oder vernetzt, vorzugsweise partiell vernetzt, sein.

5 Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3-12 C-Atomen
10 oder gesättigter Polyole mit 2-4 OH-Gruppen mit 2-20 C-Atomen, wie z.B. Ethylenglycoldimethacrylat oder Allylmethacrylat; außerdem mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z.B. Trivinyl- und Triallylcyanurat und -isocyanurat, Tris-acryloyl-s-triazine,
15 außerdem polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglycoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.
20

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomeren Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Trivinylcyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole.
25

Die Menge der vernetzenden Monomeren beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf Ppropfgrundlage (a).

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 5 drei ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, ihre Menge auf < 1 Gew.-% der Ppropfgrundlage (a) zu beschränken.

Bevorzugte "andere" polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gebenenfalls zur Herstellung der Ppropfgrundlage (a) dienen können, sind z.B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C₁-C₆-alkylether. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Ppropfgrundlage (a) sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von \geq 60 Gew.-% 10 aufweisen,

Der Gelgehalt der Ppropfgrundlage (a) wird bei 25°C 15 in Dimethylformamid bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977).

Acrylatkautschuke als Ppropfgrundlage (a) können auch 20 Produkte sein, die einen vernetzten Dienkautschuk aus einem oder mehreren konjugierten Dienen, wie Polybutadien, oder ein Copolymerisat eines konjugierten Diens 25 mit einem ethylenisch ungesättigten Monomer, wie Styrol und/oder Acrylnitril, als Kern enthalten.

Der Anteil des Polydien-Kern in der Ppropfgrundlage (a) kann 0,1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 10-50 Gew.-%, bezogen auf (a), betragen. Schale und Kern können unabhängig voneinander unvernetzt, teilvernetzt oder hochvernetzt sein.

5

Besonders bevorzugte Ppropfgrundlagen (a) für Ppropf-polymerisate (C) auf Basis von Polyacrylsäureestern seien nachfolgend zusammengefaßt:

10

1. Acrylsäureesterpolymerisate und -copolymerisate ohne Dienkautschukkern und
2. Acrylsäureesterpolymerisate und -copolymerisate, die einen Dienkautschukkern enthalten.

15

Die Ppropfausbeute, d.h. der Quotient aus der Menge des aufgeppropften Monomeren (b) und der Menge des eingesetzten Ppropfmonomeren (b) beträgt in der Regel 20 bis 80 Gew.-%. Die Bestimmung kann, wie bei M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik, Bd. 1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977, beschrieben, erfolgen.

20

Bevorzugte Ppropfmonomere (b) sind α -Methylstyrol, Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat oder Mischungen dieser Monomeren. Bevorzugte Ppropfmonomer-mischungen sind solche aus Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 50:50.

Solche Ppropfpolymerisate (C) auf Basis von Polyacrylsäureestern werden z.B. in der DE-AS 24 44 584 (= US-PS 4 022 748) und in der DE-OS 27 26 256 (= US-PS 4 096 202) beschrieben.

5 Besonders vorteilhafte Ppropfpolymerisate dieser Art erhält man, wenn man 2-20 Gew.-%, vorzugsweise 2-15 Gew.-%, bezogen auf (C), Monomer (b) auf 80-98, vorzugsweise 85-97 Gew.-%, bezogen auf (C), des vollständig gebrochenen und in Wasser aufgeschlämmten Latex von (a) 10 in Abwesenheit von Suspendiermittel aufppropft. Das anfallende pulverförmige Ppropfpolymerisat kann anschließend getrocknet und im gewünschten Verhältnis unter Einwirkung von Scherkräften mit den anderen Komponenten so homogenisiert werden, daß die mittlere Teilchengröße 15 d_{50} von (C) in der erfindungsgemäßen Mischung 0,05 bis 3 μm , vorzugsweise 0,1 bis 2 μm , insbesondere 0,2 bis 1 μm beträgt.

Der Begriff "in Abwesenheit von Suspendiermittel" bedeutet die Abwesenheit von Stoffen, die nach Art und 20 Menge die Ppropfmonomeren (b) in der wäßrigen Phase suspendieren könnten. Die Definition schließt die Anwesenheit von Stoffen nicht aus, die z.B. bei der Herstellung einer gepropften Ppropfgrundlage (a) suspendierend gewirkt haben; in derartigen Fällen muß das 25 Koagulations- oder Fällungsmittel, das zum Brechen des Latex (a) eingesetzt wird, in einer Menge zugesetzt werden, die die suspendierende Wirkung der in der Vorstufe eingesetzten Stoffe kompensiert; mit anderen Worten:

Es muß darauf geachtet werden, daß die Ppropfmonomeren
(b) in der wäßrigen Phase keine (stabile) Emulsion er-
geben.

Ein derart in Abwesenheit von Suspendiermittel herge-
stelltes Ppropfpolymerisat (C) ist als Bestandteil der
erfindungsgemäßen Formmassen in den anderen Harzkom-
ponenten zu einer außergewöhnlich niedrigen Teilchen-
größe verteilbar, die relativ unverändert auch längere
Verarbeitungszeiten bei höherer Temperatur übersteht.

Der Begriff "außergewöhnlich niedrige Teilchengröße"
meint, daß Anzahl, Form und Größe der einzusetzenden
Ppropfpolymerisatteilchen mit Anzahl, Form und Größe der
in die geschmolzenen anderen Harzkomponenten eingebrachten
Ppropfpolymerisatteilchen auch nach dem Homogenisieren
im wesentlichen noch übereinstimmen.

Als Ppropfgrundlage (a) können auch solche Acrylat-
kautschuke verwendet werden, die als wäßrige Emulsion
(Latex) anfallen und deren Latexpartikel 1-20 Gew.-%,
vorzugsweise 1-10 Gew.-%, bezogen auf (a), bereits in
wäßriger Emulsion aufgeppropfte Monomere enthalten,
deren Homo- bzw. Copolymerisate Glastemperaturen > 0°C
aufweisen würden.

Bevorzugte derartige aufgeppropfte Monomere sind Alkyl-
acrylate, Alkylmethacrylate, Styrol, Acrylnitril,
α-Methylstyrol und/oder Vinylacetat.

3302124

- 17 -
21

Derartige Ppropfgrundlagen (a) werden z.B. durch Emulsionspolymerisation oder Emulsionsppropfpolymerisation hergestellt. Man kann sie aber auch so herstellen, daß man einen Acrylatkautschuk in Lösung oder Masse herstellt, dann die Ppropfmonomeren aufppropft und anschließend diese Kautschuke in eine wäßrige Emulsion, die sich für weitere Ppropfverfahren eignet, überführt.

Als Ppropfgrundlagen (a) für Acrylatkautschuke dieser besonderen Ausführungsform eignen sich also vorzugsweise neben den auf Seite 13/14 aufgezählten Polymerisaten auch in wäßriger Emulsion hergestellt Ppropfpolymerate aus Acrylsäureesterpolymerisaten oder -copolymersaten, die gegebenenfalls einen Dienkautschukkern enthalten, und ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Monomeren.

Die Komponente (D)

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Terpolymerisate (D) bestehen aus

85 bis 54 Gew.-% Acrylsäureestern,
20 12 bis 34 Gew.-% Vinylester und
3 bis 12 Gew.-% ungesättigter Nitrile.

Bevorzugte Mengenbereiche sind

85 bis 60 Gew.-% Acrylsäureester,
12 bis 28 Gew.-% Vinylester und
25 3 bis 12 Gew.-% ungesättigte Nitrile.

Le A 22 051

- 18 -
22

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Terpolymerisate (D) haben eine Mooney-Viskosität von mindestens 40 (Ml-4' / 100°C) und sind gelfrei (gemessen in Toluol).

Sie sind in dem europäischen Patent 9731 bzw. in der
5 deutschen Offenlegungsschrift 28 43 041 (Le A 19 019)
beschrieben.

Ihre Herstellung erfolgt gemäß diesen Lit.-Stellen indem man 75 bis 40 Gew.-Teile eines Acrylsäureesters, 20 bis 55 Gew.-Teile eines Vinylesters und 3 bis 9 Gew.-Teile eines ungesättigten Nitrils in wäßriger Suspension oder Emulsion in Gegenwart eines monomer- oder wasserlöslichen Polymerisationsinitiators bei Temperaturen von 0 bis 60°C, vorzugsweise von 10 bis 50°C bis zu einem Umsatz von 90 %, vorzugsweise 80 % polymerisiert.

10
15 Zur Herstellung der Terpolymerisate (D) bevorzugte Zusammensetzung geht man von 75 bis 45 Gew.-Teilen Acrylester, 20 bis 48 Gew.-Teilen Vinylester und 3 bis 9 Gew.-Teilen ungesättigten Nitrils aus.

20 Die erfindungsgemäß einzusetzenden Terpolymerisate (D) sind nicht vulkanisiert, d.h. nicht vernetzt.

Als Acrylsäureester seien beispielsweise genannt: Acrylsäureester mit 2-8 C-Atomen in der Alkoholkomponente wie Acrylsäureethyl-, -propyl-, -butyl-, -hexyl-, -2-ethylhexylester, bevorzugt Acrylsäurebutylester.

- 19 -

23

Als ungesättigte Nitrile seien beispielsweise genannt:
Acrylnitrile, die durch eine Methylgruppe oder ein
Chloratom substituiert sein können, wie Methacrylnitril,
Acrylnitril, 2-Chloracrylnitril, bevorzugt Acrylnitril.

5 Die Polymerisate D haben eine Mooney-Viskosität von
mindestens 40 (Ml-4'/100°C). Sie können nach einem im
europäischen Patent 000 9731 dargelegten Verfahren her-
gestellt werden.

Zum Stand der Technik

10 Die Komponenten (A) bis (D) sind als solche bekannt.

Mischungen aus Polycarbonaten und Polyestern sind auch
bekannt (siehe beispielsweise DE-PS 1 187 793 und
DE-AS 1 694 124 (Le A 10 435)).

15 Mischungen aus Polyestern und gepropften Polymerisaten
sind ebenfalls bekannt (siehe beispielsweise US-PS'en
3 919 353, 3 564 077, DE-OS 2 659 338 oder US-PS 4 096 202
bzw. DE-OS 2 726 256).

20 Mischungen aus Polycarbonaten und Polymerisaten sind
ebenfalls bekannt (siehe beispielsweise Japanische Patent-
publikation Nr. 18611/68 (Teijin, Priorität 30.6.1965),
US-PS 3 663 471 (Le A 11 969), US-PS 3 437 631 (Mo 936),
US-PS 4 299 928 (Mo 2062) oder DE-OS 3 114 494).

Le A 22 051

- 20 -

24

Mischungen aus Polycarbonaten, Polyester und gepfropften Polymerisaten sind ebenfalls bekannt (siehe beispielsweise US-PS 38 64 428 bzw. DE-AS 23 43 609 oder US-PS 42 64 487 bzw. EU-OS 25 920).

5 Formmassen der hier in Rede stehenden Art sind beispielsweise auch beschrieben in DE-AS 11 70 141 (= US-PS 31 30 177), GB 992 503 (US 31 62 695), DE-PS 15 69 448 (=GB 10 07 724), DE-AS 20 37 419 (= US-PS 36 55 824), DE-OS 22 64 269 (= US-PS 38 01 673), DE-OS 23 04 214 (= GB 13 63 402),
10 DE-OS 23 29 585 (Le A 15 024), DE-OS 30 31 524 (= US-PS 42 60 693) und US-PS 42 57 937.

Die Modifizierung von Polycarbonat-Polyester-Gemischen durch den Zusatz von verschiedenen Polymerisaten führt zwar zu Polycarbonat-Polyester-Formmassen mit einer Vielzahl von guten Eigenschaften, jedoch ist eine verbesserte Beständigkeit gegen Witterungseinflüsse oder eine Verbesserung der kritischen Breite gegebenenfalls in Kombination mit einer "guten Festigkeit im Durchstoßversuch" bei -40°C (gemäß DIN 53 443) erstrebenswert, etwa für
15 den Einsatz derartiger Formmassen im Außenbereich von Kraftfahrzeugen oder in Formkörpern der verschiedensten Dimensionierung und Formgestaltung.
20

Polycarbonate weisen bekanntlich hohe Izod-Kerbschlagzähigkeitswerte auf (ASTM D-256). Diese Werte von etwa

- 24 -
25

8,54 J/cm (16 ft-lbs/in.) in Verbindung mit dem Brechen durch Verformungsbruch sind charakteristisch für Prüfkörper, die schmäler als etwa 3,2 mm (1/8") sind.
Breitere Prüfkörper, d.h. mit einer Breite von 6,35 mm
5 (1/4"), reißen durch Sprödbruch bei etwa 1,33 J/cm
(2,5 ft-lbs/in.).

Die Abhängigkeit der Kerbschlagzähigkeit von der Breite führt zu dem Begriff der "kritischen Breite", einem Werkstoffparameter, der als die Breite definiert wird, bei
10 der in der graphischen Darstellung der Kerbschlagzähigkeit in Abhängigkeit von der Probenbreite eine Unterbrechung auftritt. Die Kerbschlagzähigkeit wird nach ASTM D 256 gemessen.

Unter der Breite der Probe soll die Kantenlänge des
15 Prüfstabes verstanden werden, die parallel zur Kerbe verläuft. Damit ist die Breite der Probe gleichzeitig die Länge der Kerbe.

Beispielsweise zeigt Polycarbonat auf Basis von Bisphenol A mit einer Schmelzflußrate von 3-6 g/10 min bei 300°C
20 (ASTM D-1238) eine Unterbrechung bei etwa 5,71 mm. Formteile aus diesem Material, die schmäler sind als 5,71 mm, brechen beim Aufschlag durch Verformungsbruch, während dickere Formteile durch Sprödbruch brechen.

Die Abhängigkeit der Kerbschlagzähigkeit von der Breite
25 stellt einen Nachteil dar, weil sie die Eignung der Formmassen dadurch zu begrenzen pflegt, daß sie der Dimensionierung und Formgestaltung von Formteilen Begrenzungen auferlegt.

Die bisher bekannten Lösungen zur Verbesserung der kritischen Breite von Polycarbonaten, beispielsweise der Zusatz von Polyolefinen (US-Patent 34 37 631), der Zusatz von ABS (US-Patent 36 63 471) oder der Einbau von 5 Thiodiphenolen (DE-OS 27 21 595 (Mo 1607) bzw. Can-PS 10 94 738 (Mo 1607-Can)) sind nicht völlig befriedigend, insbesondere liefern die Zweiermischungen mit Polyolefinen bzw. mit ABS bei der weiteren Abmischung mit Polyalkylenterephthalaten noch keine optimalen Eigen- 10 schaftskombinationen für spezielle Anwendungen etwa im Bereich von Kraftfahrzeugen.

Bei Abmischungen von Polycarbonaten und Polyalkylenterephthalaten, die durch den Zusatz von Ppropfpolymerisaten modifiziert sind, erhöht der erfindungsgemäße zusätzliche 15 Zusatz des Terpolymerisat die kritische Breite, ohne das Verhalten beim Durchstoßversuch oder die Wärmeformbeständigkeit zu stark negativ zu beeinflussen.

Die erfindungsgemäßen Formmassen bestehend aus Polycarbonaten, Polyalkylenterephthalaten und den erfindungsgemäßen Terpolymerisaten sind einerseits vergleichbaren 20 Dreiermischungen aus Polycarbonaten, Polyalkylenterephthalaten und Ppropfpolymerisaten auf Polybutadienbasis bezüglich Versprödung und Vergilbung überlegen, welche bei Außenbewitterung in Betracht zu ziehen ist, und anderer-

- 23 -
27

seits vergleichbaren Dreiermischungen aus Polycarbonaten, Polyalkylenterephthalaten und Polyacrylaten hinsichtlich Rißbildung und Vergrauung der Oberfläche überlegen.

5 Diese treten bei den Polyacrylathaltigen Dreiermischungen schon bei kurzzeitigem Kontakt mit insbesondere methanolhaltigem Benzin auf, was vor allem bei pigmentierten Formmassen wegen der damit verbundenen Farbverschiebung besonders nachteilig ist.

10 Derartige Nachteile verhindern den Einsatz von aus diesen Formmassen hergestellten Formteilen z.B. im Außenbereich von Kraftfahrzeugen, wo eine große Belastung durch Witterungseinflüsse auftritt und der Kontakt mit Kraftstoffen nicht ausgeschlossen werden kann.

15 Die erfindungsgemäßen Dreiermischungen aus Polycarbonaten, Polyalkylenterephthalaten und Terpolymerisaten besitzen somit gute Schlagzähigkeit in Kombination mit Beständigkeit gegen Witterungseinflüsse und Oberflächenresistenz gegen Benzin und andere Arten von Kraftstoffen.

Technische Brauchbarkeit

20 a) Die erfindungsgemäßen Formmassen aus Polycarbonaten und Terpolymerisaten können in üblicher Weise zu Formkörpern bei Temperaturen von 260°C bis 310°C auf üblichen Polycarbonatverarbeitungsmaschinen verarbeitet werden und überall dort eingesetzt werden, wo bislang die bekannten Polycarbonate ohne oder mit Schlagzähmodifikator eingesetzt werden. Sie können noch übliche Zusätze wie Verarbeitungshilfsmittel, Füll- oder Verstärkungsmaterialien, Stabilisatoren oder Flammenschutzmittel enthalten.

- 24 -
28

5 b) Die erfindungsgemäßen Formmassen aus Polycarbonaten, Polyalkylenterephthalaten und Terpolymerisaten können übliche Zusätze wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Stabilisatoren, Füll- und Verstärkungsstoffe, Flammeschutzmittel sowie Farbstoffe enthalten.

10 Die erfindungsgemäßen Formmassen aus Polycarbonaten, Polyalkylenterephthalaten und Terpolymerisaten können bis zu 60 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgewicht der verstärkten Formmasse, übliche Füll- und/oder Verstärkungsstoffe enthalten. Bevorzugte Verstärkungsstoffe sind Glasfasern. Bevorzugte Füllstoffe, die auch verstärkend wirken können, sind Glaskugeln, Glimmer, Silikate, Quarz, Talkum, Titandioxid, Wollastonit.

15 15 Flammgeschützte Varianten dieser Dreierkomponentenformmassen enthalten Flammeschutzmittel in einer Konzentration von im allgemeinen weniger als 30 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgewicht der flammgeschützten Formmassen.

20 20 Es kommen die für Polycarbonate bzw. Polyester bekannten Flammeschutzmittel in Frage, wie z.B. Polyhalogendiphenyl, Polyhalogendiphenylether, Polyhalogenphthalsäure und ihre Derivate und Polyhalogenoligo- und -polycarbonate, wobei die entsprechenden Bromverbindungen besonders wirksam sind. Außerdem enthalten sie in der Regel einen Synergisten, wie z.B. Antimontrioxid.

25

3302124

- 26 -
29

Die erfindungsgemäßen Formmassen können bei Massetemperaturen von 260 bis 280°C und bei Formtemperaturen von 60 bis 70°C verspritzt werden.

5 Ihre technische Verwendung erfolgt beispielsweise im Außenbereich von Kraftfahrzeugen beispielsweise als Stoßfänger oder Prallschürzen.

10 c) Die erfindungsgemäßen Formmassen aus Polycarbonaten, Polyalkylenterephthalaten, Ppropfpolymerisaten und Terpolymerisaten eignen sich beispielsweise gut zur Herstellung von Scheinwerferreflektoren, Ventilatorpropellern oder Zahnrädern oder ähnlichen Formkörpern.

15 Sie können bei Massetemperaturen von 260 bis 280°C und bei Formtemperaturen von 60 bis 70°C verspritzt werden.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können übliche Zusätze, wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Stabilisatoren Füll- und Verstärkungsstoffe, Flammenschutzmittel sowie Farbstoffe enthalten.

20 Die Formmassen können bis zu 60 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgewicht der verstärkten Formmasse, übliche Füll- und/oder Verstärkungsstoffe enthalten.

3302124

- 26 -

30

Bevorzugte Verstärkungsstoffe sind Glasfasern. Bevorzugte Füllstoffe, die auch verstärkend wirken können, sind Glaskugeln, Glimmer, Silikate, Quarz, Talkum, Titandioxid, Wollastonit.

5 Flammgeschützte Varianten dieser Vierkomponentenformmassen enthalten Flammeschutzmittel in einer Konzentration von im allgemeinen weniger als 30 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgewicht der flammgeschützten Formmassen.

10 Es kommen alle die für Polycarbonate bzw. Polyester bzw. Pflorpfpolymerisate bekannten Flammeschutzmittel in Frage, wie z.B. Polyhalogendiphenyl, Polyhalogendiphenylether, Polyhalogenphthalsäure und ihre Derivate und Polyhalogenoligo- und -polycarbonate, wobei die entsprechenden Bromverbindungen besonders wirksam sind. Außerdem enthalten sie in der Regel einen Synergisten, wie z.B. Antimontrioxid.

15

- 27 -

31

I. Beispiel 1

Polycarbonat auf der Basis von Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,29, gemessen in Methylenechlorid in einer Konzentration von 0,5 g/ 5 100 ml CH_2Cl_2 bei 25°C und ein Terpolymeres, bestehend aus 77 % Butylacrylat, 17 % Vinylacetat und 6 % Acrylnitril, werden in Mengen gemäß der folgenden Tabelle bei 270°C in einer geeigneten Maschine 10 gemischt und das erhaltene Material bei 290°C in einer Spritzgießmaschine zu verschiedenen breiten Prüfstäben verarbeitet. An diesen Formkörpern wird entsprechend ASTM D 256 die Kerbschlagprüfung durchgeführt und die Breite bestimmt, oberhalb der die Kerbschlagzähigkeit drastisch kleiner ist.

		Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
15	Polycarbonat	95	92,5	90
	Terpolymeres	5	7,5	10

Kritische Breite

	bei Raumtemperatur	> 8 mm	> 8 mm	> 8 mm
20	bei 0°C	4 mm	> 8 mm	> 8 mm

Das verwendete Polycarbonat alleine hat eine kritische Breite von 4,8 mm bei Raumtemperatur.

II. Beispiel 1 (alle Teile - Angaben sind Gewichtsteile)

40 Tl. Polybutylenterephthalat mit einem I.V. von 1,
16, 52 Tl. Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit
einer relativen Lösungsviskosität von 1,29 (gemessen
5 in Methylenechlorid in einer Konzentration von 0,5 g/
100 ml CH_2Cl_2 bei 25°C), 7 Tl. eines Terpolymeren,
bestehend aus 77 % Butylacrylat, 17 % Vinylacetat
und 6 % Acrylnitril und 1 Tl. Pigmente, so daß die
10 Formmasse eine graue Farbe aufweist, werden in einer
geeigneten Maschine bei 270°C gemischt und granu-
liert.

Das Granulat wird in einer Spritzgußmaschine bei
270°C Massetemperatur und 60°C Formtemperatur zu
Formkörpern entsprechend DIN 53 453 = ISO/R 179
15 (Normkleinstäbe und Flachstäbe) verarbeitet.

Die Normkleinstäbe werden in Anlehnung an den DIN-
Entwurf 53 449, Teil 3, so über eine Metallschablone
gespannt, daß sie eine Randfaserdehnung von 0,6 %
haben. Jeweils 2 Proben werden jeweils 5 min in zwei
20 unterschiedliche Flüssigkeiten, die als Kraftstoff-
simulanz dienen, getaucht:

Kraftstoff a besteht aus 50 % Isooctan und 50 % Toluol
Kraftstoff b besteht aus 42,5 % Isooctan, 42,5 %
Toluol und 15 % Methanol

25 An diesen Proben wird die Rißbildung beurteilt.

3302124

33
- 29 -

Zur Prüfung auf die Neigung zum Vergrauen werden jeweils zwei Normkleinstäbe ohne Spannungsbelastung 1 min in die Medien getaucht und anschließend die Vergrauung beurteilt.

5 Ergebnis:

Die Proben weisen weder eine sichtbare Vergrauung noch sichtbare Risse auf.

Das Produkt hat eine Kerbschlagzähigkeit, gemessen nach ISO/R 179 von

10 56 kJ/m² bei Raumtemperatur und
8 kJ/m² bei -40°C.

Die Wärmeformbständigkeit (Vicat-Erweichungstemperatur VST Methode B), gemessen nach ISO 306 (DIN 53 460), beträgt 117°C.

15 II. Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

40 Tl. Polybutylenterephthalat (wie Beispiel 1),
52 Tl. Polycarbonat (wie Beispiel 1), 1 % Pigmente
(wie Beispiel 1) sowie 5 Tl. eines Kautschukmodifi-
fikators und 2 Tl. eines Copolyethylens werden wie
im Beispiel 1 gemischt, granuliert und zu Form-
körpern verarbeitet.

Der Kautschukmodifikator besteht aus 79,2 Tl.
n-Butylacrylat, das mit 0,4 Tl. 1,3-Butylenacrylat

3302124

- 30 -

34

vernetzt ist und in dem 0,4 Tl. Diallylmaleat als Ppropfmonomeres einpolymerisiert sind, als Ppropfgrundlage und 20 Tl. Polymethacrylat aus Ppropfaulage.

5 Das Copolyethylen besteht aus 7 % n-Butylacrylat, 4 % Acrylsäure und 84 % Ethylen.

Die Normkleinstäbe wurden wie in Beispiel 1 beschrieben auf ihr Verhalten gegenüber Kraftstoffsimulanz getestet.

10 Ergebnis:

In Isooctan/Toluol: Risse und wenig Vergrauung

In Isooctan/Toluol + Methanol: keine Risse, aber starke Vergrauung

15 Kritische Breite: 4,7 mm

Die Kerbschlagzähigkeit, gemessen wie bei Beispiel 1 beträgt

57 kJ/m² bei Raumtemperatur und
7 kJ/m² bei -40°C.

20 Von 10 Rundplatten verhalten sich 5 Proben beim Durchstoßversuch bei -40°C nach DIN 53 443 zäh, während die restlichen 5 Proben spröde brechen.

Die Wärmeformbeständigkeit (gemessen wie in Beispiel 1) beträgt 123°C.

Le A 22 051

III. Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

40 Tl. Polybutylenterephthalat und 60 Tl. Polycarbonat werden, wie im Beispiel 1 beschrieben, gemischt, zu Formkörpern verarbeitet und in Kraftstoffsimulanz getestet.

Ergebnis:

In beiden Medien treten Risse auf. Die Risse sind im methanolfreien Medium stärker ausgeprägt als im methanolhaltigen. Die Vergrauungsneigung kann bei diesen unpigmentierten Proben nicht beurteilt werden.

Die Kerbschlagzähigkeit beträgt bei Raumtemperatur 5 kJ/m², die Wärmeformbeständigkeit 105°C.

III. Beispiel 1

15 40 Gew.-Teile Polybutylenterephthalat mit einem I.V. von 1,16, 52 Gew.-Teilen Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,29 (gemessen in Methylenechlorid in einer Konzentration von 0,5 g/100 ml CH₂Cl₂ bei 25°C), 1 Gew.-Teil Pigmente, so daß die Formmasse eine graue Farbe aufweist, 2 Gew.-Teile eines Terpolymeren, bestehend aus 77 % Butylacrylat, 17 % Vinylacetat und 6 % Acrylnitril und 5 Tl. eines Kautschukmodifikators, bestehend aus 79,2 % n-Butylacrylat, das mit 0,4 % 1,3-Butyleniacrylat

vernetzt ist und in dem 0,4 % Diallylmaleat als Ppropfmonomeres einpolymerisiert sind, als Ppropfgrundlage und 20 % Polymethylmethacrylat als Ppropfaulage, werden in einer geeigneten Maschine bei 5 270°C gemischt und granuliert.

Das Granulat wird in einer Spritzgußmaschine bei 270°C Massetemperatur und 60°C Formtemperatur zu verschiedenen breiten Prüfstäben verarbeitet. An diesen Formkörpern wird entsprechend ASTM D 256 10 die Kerbschlagprüfung durchgeführt und die Breite bestimmt, oberhalb der die Kerbschlagzähigkeit drastisch kleiner ist.

Nach dieser Methode ergibt sich bei der vorliegenden Mischung eine kritische Breite von 8 mm.

15 Alle 10 getesteten Rundplatten verhielten sich beim Durchstoßversuch bei -40°C nach DIN 53 443 zäh.